

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003265949 A**

(43) Date of publication of application: **24.09.03**

(51) Int. Cl.

**B01J 19/00**  
**C01B 3/32**  
**C23C 4/08**  
**C23C 4/18**  
**C25D 11/04**  
**C25D 11/16**  
**C25D 11/18**  
**// H01M 8/06**

(21) Application number: **2002071547**

(22) Date of filing: **15.03.02**

(71) Applicant: **CASIO COMPUT CO LTD**

(72) Inventor: **OGURA NAOTADA**  
**IGARASHI SATORU**

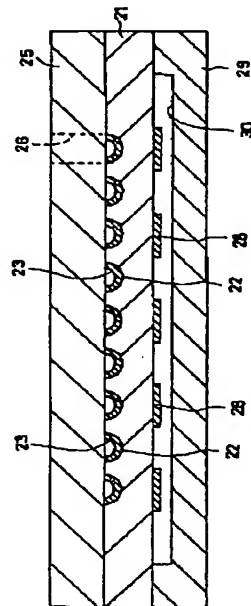
**(54) MICRO FLOW PASSAGE STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a micro flow passage structure which makes the surface area of porous film larger and to provide a production method thereof.

**SOLUTION:** An aluminum film 23 is formed on the inner wall surface of a micro flow passage 22 which is formed on one surface of a small-sized silicone substrate 21. Therein, when the aluminum film 23 is formed by thermal spraying method, the thickness is made relatively thick. As a result, a porous anodic oxide coating which is somewhat thick is formed on the surface of the aluminum film 23 and catalyst which is rather much is attached on the porous anodic oxide coating which is somewhat thick.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-265949

(P2003-265949A)

(43)公開日 平成15年9月24日(2003.9.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 19/00	3 2 1	B 0 1 J 19/00	3 2 1 4 G 0 7 5
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	A 4 G 1 4 0
C 2 3 C 4/08		C 2 3 C 4/08	4 K 0 3 1
4/18		4/18	5 H 0 2 7
C 2 5 D 11/04		C 2 5 D 11/04	E

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-71547(P2002-71547)

(22)出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72)発明者 小椋 直嗣

東京都青梅市今井3丁目10番地6 カシオ  
計算機株式会社青梅事業所内

(72)発明者 五十嵐 哲

埼玉県さいたま市内谷6-3-5-111

(74)代理人 100073221

弁理士 花輪 義男

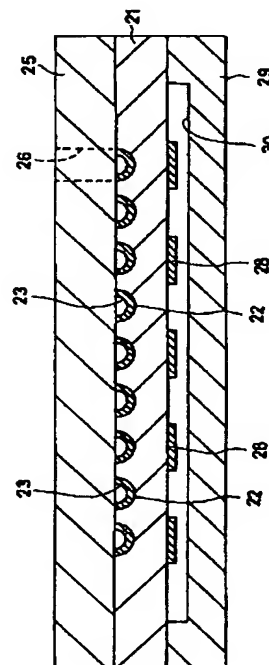
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微小流路構成体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 例えば、流体化された混合物質を微小な流路内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する微小流路構成体（小型化学反応装置）において、流路内での反応速度を左右する触媒の量を比較的多くする。

【解決手段】 小型のシリコン基板21の一面に形成された微小な流路22の内壁面にはアルミニウム膜23が形成されている。この場合、アルミニウム膜23を溶射法により形成すると、その厚さを比較的厚くすることができる。そして、アルミニウム膜23の表面には比較的厚めの多孔質の陽極酸化膜が形成され、この比較的厚めの多孔質の陽極酸化膜には比較的多めの触媒が付着されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 小型の基板と、該基板の一面に形成された微小な流路と、該流路内に溶射法により形成された金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜とを備えていることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の発明において、前記多孔質膜は陽極酸化膜であることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の発明において、前記多孔質膜に触媒が付着されていることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の発明において、前記基板はシリコン基板であることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項 6】 小型の基板の一面に微小な流路を形成し、該流路内に溶射法により金属膜を形成し、該金属膜の少なくとも表面側に多孔質の陽極酸化膜を形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の発明において、前記多孔質の陽極酸化膜に触媒を付着させることを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 または 7 に記載の発明において、前記金属膜は、前記流路内を含む前記基板の一面に溶射法により成膜された金属膜をバタニングして形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項 9】 請求項 6 または 7 に記載の発明において、前記金属膜は、一面に前記流路が形成された前記基板の一面に付着されたドライフィルムからなるフォトレジストの前記流路に対応する部分に開口部を形成した後に、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項 10】 請求項 6 または 7 に記載の発明において、前記金属膜は、前記基板の一面に前記流路を形成するためのフォトレジストを残存させて、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項 11】 請求項 6～10 のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は微小流路構成体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】化学反応の技術分野では、流体化された混合物質を流路内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する化学反応装置が知られている。従来のこのような化学反応装置には、半導体集積回路などの半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、シリコン基板上にミクロンオーダーあるいはミリメートルオーダーの流路を形成したものがあ

る。【0003】図 14 は従来のこのような小型化学反応装置（微小流路構成体）の一例の透過平面図を示し、図 15 はその B-B 線に沿う断面図を示したものである。この小型化学反応装置は小型のシリコン基板 1 を備えている。シリコン基板 1 の一面には、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路 2 が形成されている。

【0004】流路 2 の内壁面にはアルミニウム膜 3 が形成されている。アルミニウム膜 3 の表面には担体となる多孔質の陽極酸化膜 4（図 19 参照）が形成され、この多孔質の陽極酸化膜 4 には触媒（図示せず）が付着されている。この場合、陽極酸化膜 4 を多孔質とするのは、触媒を付着させるための表面積を大きくするためである。

【0005】シリコン基板 1 の一面には蓋となるガラス板 5 が接合されている。ガラス板 5 の流路 2 の両端部に対応する所定の 2 箇所には流入口 6 および流出口 7 が形成されている。シリコン基板 1 の他面には蛇行した薄膜ヒータ 8 が形成されている。薄膜ヒータ 8 は、この小型化学反応装置における化学反応（触媒反応）が所定の熱条件による吸熱反応を伴うとき、化学反応時に流路 2 内の触媒に所定の熱エネルギーを供給するためのものである。

【0006】次に、この小型化学反応装置のシリコン基板 1 の流路 2 の部分の製造方法の一例について説明する。まず、図 16 に示すように、小型のシリコン基板 1 の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路 2 を形成する。次に、流路 2 の内壁面を含むシリコン基板 1 の一面にスパッタリング法によりアルミニウム膜 3 を成膜する。

【0007】次に、流路 2 内のアルミニウム膜 3 の上面にフォトレジスト 11 をパターン形成する。次に、フォトレジスト 11 をマスクとしてアルミニウム膜 3 の不要な部分をエッチングして除去すると、図 17 に示すように、流路 2 の内壁面にのみアルミニウム膜 3 が残存される。次に、フォトレジスト 11 を剥離すると、図 18 に示すようになる。次に、図 19 に示すように、陽極酸化処理を行うと、アルミニウム膜 3 の表面に多孔質の陽極酸化膜 4 が形成される。次に、多孔質の陽極酸化膜 4 に触媒（図示せず）を付着させる。

【0008】次に、上記構成の小型化学反応装置の使用

例について説明する。例えば、近年、実用化に向けて研究開発が目まじしい燃料改質型の小型燃料電池（小型発電型電源）では、上記構成の小型化学反応装置を用いて、メタノール水溶液を蒸発（気化）させて得られた混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）から水素（発電用燃料）を生成することがある。

【0009】すなわち、薄膜ヒータ8の発熱により流路2内が所定の温度となるように加熱した状態において、上記混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が流入口6を介して流路2内に供給されると、流路2内の触媒による吸熱反応が生じて、水素と副生成物としての二酸化炭素が生成される。そして、この生成物のうち、二酸化炭素を水素から分離して除去すると、水素のみを発電用燃料として小型燃料電池に供給することができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記従来の製造方法では、アルミニウム膜3をスパッタリング法により成膜しているため、アルミニウム膜3の厚さとして0.5 $\mu\text{m}$ 程度が限界であり、このアルミニウム膜3の表面に形成される多孔質の陽極酸化膜4の表面積にも限界があり、したがって多孔質の陽極酸化膜4に付着させる触媒の量に限界があり、ひいては触媒の量に大きく依存する流路2内での反応速度をある程度以上に速くすることができないという問題があった。そこで、この発明は、多孔質膜の表面積をより一層大きくすることができる微小流路構成体およびその製造方法を提供することを利点とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明に係る微小流路構成体は、小型の基板と、該基板の一面に形成された微小な流路と、該流路内に溶射法により形成された金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜とを備えていることを特徴とするものである。請求項2に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1に記載の発明において、前記多孔質膜は陽極酸化膜であることを特徴とするものである。請求項3に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1または2に記載の発明において、前記多孔質膜に触媒が付着されていることを特徴とするものである。請求項4に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記基板はシリコン基板であることを特徴とするものである。請求項5に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とするものである。このような微小流路構成体は、前記基板の一面に蓋板が接合されていてもよく、この蓋板はガラス板であってもよい。また、基板の他面に薄膜ヒータが形成されていてもよく、基板の他面に該他面との対向面に凹部を有する保護板が接合されていてもよく、この保護板はガラス板であってもよい。請求項6に記載の発明に係る

る微小流路構成体の製造方法は、小型の基板の一面に微小な流路を形成し、該流路内に溶射法により金属膜を形成し、該金属膜の少なくとも表面側に多孔質の陽極酸化膜を形成することを特徴とするものである。請求項7に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6に記載の発明において、前記多孔質の陽極酸化膜に触媒を付着させることを特徴とするものである。請求項8に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、前記流路内を含む前記基板の一面に溶射法により成膜された金属膜をパターニングして形成することを特徴とするものである。請求項9に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、一面に前記流路が形成された前記基板の一面に付着されたドライフィルムからなるフォトレジストの前記流路に対応する部分に開口部を形成した後、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とするものである。請求項10に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、前記基板の一面に前記流路を形成するためのフォトレジストを残存させて、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とするものである。請求項11に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6～10のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とするものである。そして、この発明によれば、溶射条件により金属膜の厚さを制御することができ、数百 $\mu\text{m}$ とかなり厚くすることもできるため、この厚めの金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜の表面積をより一層大きくすることができる。加えて、溶射法により成膜された金属膜内に気泡を設けることができるので、陽極酸化することにより気泡を核としてさらに孔が生長して多孔質膜の表面積を増大することができる。このため、多孔質膜の表面からの熱の伝搬効率が向上し、また多孔質膜に担持させる触媒の表面積を増大させて多孔質膜における単位体積当たりの触媒作用を大幅に向上できる。

【0012】

【発明の実施の形態】図1はこの発明の一実施形態としての微小流路構成体の透過平面図を示し、図2はそのA-A線に沿う断面図を示したものである。この微小流路構成体は小型のシリコン基板21を備えている。シリコン基板21の寸法は、一例として、長さ25mm程度、幅17mm程度、厚さ0.6～1mm程度である。シリコン基板21の一面には、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路22が形成

されている。流路22の寸法は、一例として、幅0.2〜0.8mm程度、深さ0.2〜0.6mm程度であり、全長は30〜1000mm程度である。

【0013】流路22の内壁面には従来の場合よりも厚めのアルミニウム膜23が形成されている。アルミニウム膜23の表面には担体となる多孔質の陽極酸化膜24（図6参照）が形成され、この陽極酸化膜24には触媒（図示せず）が付着されている。この場合も、陽極酸化膜24を多孔質とするのは、触媒を付着させるための表面積を大きくするためである。シリコン基板21の一面には蓋となる厚さ0.7mm程度のガラス板25が接合されている。ガラス板25の流路22の両端部に対応する所定の2箇所には流入口26および流出口27が形成されている。

【0014】シリコン基板21の他面にはTaSiO<sub>x</sub>やTaSiO<sub>x</sub>Nなどの抵抗体薄膜からなる蛇行した薄膜ヒータ28が形成されている。薄膜ヒータ28は、この微小流路構成体における化学反応（触媒反応）が所定の熱条件による吸熱反応を伴うとき、化学反応時に流路22内の触媒に所定の熱エネルギーを供給するためのものである。この場合、蛇行した薄膜ヒータ28は、蛇行した流路22と平面的に一致していないが、一致させるようにしてもよい。また、薄膜ヒータ28は流路22全面を覆うようなべた状としてもよい。

【0015】シリコン基板21の他面には、一面の中央部に座ぐり加工により凹部30が形成された厚さ0.7mm程度のガラス板29の周辺部が接合されている。ガラス板29は、薄膜ヒータ28を保護するほかに、薄膜ヒータ28の熱拡散を防止し、熱効率を良くするためのものである。また、凹部30内は、断熱性能を高めるため、真空とされている。

【0016】次に、この微小流路構成体の製造方法の第1の例について説明する。まず、図3に示すように、小型のシリコン基板21の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路22を形成する。この場合、流路22の形成は、ウェットエッチングやドライエッチングによって行ってもよいが、サンドブラスト法によって行うことが好ましい。すなわち、サンドブラスト法は、加工レートが速く、また装置が比較的安価であるからである。次に、流路22の内壁面を含むシリコン基板21の一面に溶射法によりアルミニウム膜23を成膜する。

【0017】ここで、例えば火炎溶射法は、溶射機を用いて、電気やガスなどを用いた熱源で溶融された金属（アルミニウム）を圧縮空気で吹き飛ばして噴霧状として素地（流路22の内壁面を含むシリコン基板21の一面）に金属膜（アルミニウム膜23）を成膜する方法である。この場合、溶射圧力、溶融アルミニウムと圧縮空気との混合比、素地までの距離、溶射時間などを制御することにより、アルミニウム膜23の厚さを制御するこ

とができ、数百μmとかなり厚くすることもできる。

【0018】また、溶融アルミニウムを圧縮空気で吹き飛ばして噴霧状として素地に付着させているので、気泡を含んだアルミニウム膜23が成膜される。したがって、気泡を含んだアルミニウム膜23を成膜すると、薄膜ヒータ28の加熱や製造プロセスで発生する熱により、シリコン基板21との間の熱膨張係数差に起因して生じる応力を緩和することができるため、アルミニウム膜23の厚さをかなり厚くしても、アルミニウム膜23に割れや剥がれなどが生じないようにすることができる。

【0019】これに対し、スパッタリング法で成膜されたアルミニウム膜は緻密であるため、厚くすると、シリコン基板21との間の熱膨張係数差に起因して生じる応力が大きくなり、割れや剥がれなどが生じやすくなる。このため、上述の如く、スパッタリング法で成膜されたアルミニウム膜の場合には、その厚さとして0.5μm程度が限界である。

【0020】次に、流路22内のアルミニウム膜23の上面にフォトレジスト31をパターン形成する。次に、図4に示すように、フォトレジスト31をマスクとしてアルミニウム膜23の不要な部分をエッチングして除去することにより、流路22の内壁面にのみアルミニウム膜23を残存させる。次に、フォトレジスト31を剥離すると、図5に示すようになる。

【0021】ここで、図5では、断面はほぼ半円形状のアルミニウム膜23の両端部の各上面がシリコン基板21の一面と面一となるように図示しているが、フォトレジスト31をパターン形成するとき、位置ずれなどが生じ、断面はほぼ半円形状のアルミニウム膜23の両端部のいずれかの上面がシリコン基板21の一面上に食い出た場合には、フォトレジスト31を剥離した後に、当該食い出た部分をライトエッチングなどにより除去する。これは、シリコン基板21の一面へのガラス板25の接合を確実とするためである。

【0022】次に、図6に示すように、陽極酸化処理を行うと、アルミニウム膜23の表面に厚い多孔質の陽極酸化膜24が形成される。すなわち、アルミニウム膜23の陽極酸化では、硫酸、しょう酸、りん酸溶液などの2塩基酸を含む酸性水溶液を用いると、厚いポーラス形の陽極酸化膜24が形成される。この場合、溶射法により形成されたアルミニウム膜23は、その厚さもかなり厚いので、多孔質の陽極酸化膜24の厚さをかなり厚くすることができ、また、膜中に気泡を含むので、陽極酸化膜24を容易に多孔質化を進行しやすく、陽極酸化膜24の単位体積当たりにおける触媒を付着させる酸化膜の孔の表面積を増大させることができる。

【0023】なお、陽極酸化膜24を形成した後に、塩酸、硝酸、りん酸などの酸溶液を所定の温度に保持し、この中に陽極酸化膜24を含むシリコン基板21を浸漬

10

20

30

40

50

させる酸処理により、陽極酸化膜 24 をさらに多孔質化させるようにしてもよい。また、シリコン基板 21 自体が導電性～半導体性を有するので、シリコン基板 21 自体を陽極として陽極酸化処理を行い、アルミニウム膜 23 全部を酸化させて、陽極酸化膜 24 を形成するようにしてもよい。

【0024】次に、図示していないが、多孔質の陽極酸化膜 24 に触媒となる活性金属種を吸着させる。この活性金属種を吸着させる方法としては、陽極酸化膜 24 を含むシリコン基板 21 を金属塩水溶液に浸漬させることにより、あるいは他の金属粒子や金属酸化物粒子をスラリー状にしたコーティング液に浸漬させることにより、1 種類または複数種類の活性金属種を吸着させる方法がある。次に、熱処理を行い、多孔質の陽極酸化膜 24 に触媒を焼成して固定させる。

【0025】この場合、多孔質の陽極酸化膜 24 の厚さがかなり厚く、その表面積もかなり大きいので、多孔質の陽極酸化膜 24 に付着させる触媒の量、触媒の表面積をかなり増大することができる。この結果、触媒の表面積に大きく依存する流路 22 内での反応速度をより一層速くすることができる。

【0026】次に、図 1 および図 2 に示すように、シリコン基板 21 の他面に  $TaSiO_x$  や  $TaSiO_xN$  などの抵抗体薄膜からなる蛇行した薄膜ヒータ 28 を形成する。次に、ガラス板 25 に、サンドブラスト法により、流入口 26 および流出口 27 を形成したものを用意する。また、ガラス板 29 に、座ぐり加工により、凹部 30 を形成したものを用意する。

【0027】次に、シリコン基板 21 の一面にガラス板 25 を重ね合わせ、陽極接合処理を行うことにより、シリコン基板 21 の一面にガラス板 25 を接合する。また、シリコン基板 21 の他面にガラス板 29 を重ね合わせ、陽極接合処理を行うことにより、シリコン基板 21 の他面にガラス板 29 を接合する。

【0028】ここで、代表として、シリコン基板 21 の一面にガラス板 25 を接合する陽極接合処理について説明する。シリコン基板 21 の一面にガラス板 25 を重ね合わせ、シリコン基板 21 側を陽極とし、ガラス板 25 側を陰極とする。そして、シリコン基板 21 およびガラス板 25 を 400～600℃程度に加熱した状態で、両極間に 1kV 程度の直流電圧を印加する。

【0029】すると、ガラス板 25 内の不純物である陽イオンがシリコン基板 21 から離れる方向に移動し、ガラス板 25 のシリコン基板 21 側の界面に酸素イオンの濃度の高い層が現れる。すると、シリコン基板 21 のガラス板 25 側の界面のシリコン原子とガラス板 25 のシリコン基板 21 側の界面の酸素イオンとが結合し、強固な接合界面が得られる。

【0030】この場合、シリコン基板 21 およびガラス板 25 を 400～600℃程度に加熱し、両極間に 1k

V 程度の直流電圧を印加するのは、ガラス板 25 内の不純物である陽イオンがシリコン基板 21 から離れる方向に移動する速度を高くするためである。

【0031】次に、図 1 および図 2 に示す微小流路構成体の製造方法の第 2 の例について説明する。まず、図 7 に示すように、小型なシリコン基板 21 の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用い、サンドブラスト法により、蛇行した微小な流路 22 を形成する。次に、シリコン基板 21 の一面にドライフィルムからなるフォトレジスト 32 を付着させる。

【0032】次に、図 8 に示すように、フォトレジスト 32 をパターニングして、フォトレジスト 32 の流路 22 に対応する部分に開口部 33 を形成する。次に、図 9 に示すように、流路 22 の内壁面を含むフォトレジスト 32 の表面に溶射法によりアルミニウム膜 23 を成膜する。

【0033】この場合も、溶射圧力、溶融アルミニウムと圧縮空気との混合比、素地までの距離、溶射時間などを制御することにより、アルミニウム膜 23 の厚さを制御することができ、数百  $\mu m$  とかなり厚くすることもできる。また、気泡を含んだアルミニウム膜 23 が成膜されるので、アルミニウム膜 23 の厚さをかなり厚くしても、アルミニウム膜 23 に割れや剥がれなどが生じないようにすることができる。

【0034】次に、フォトレジスト 32 をリフトオフ法によりその表面に形成されたアルミニウム膜 23 と共に剥離すると、図 5 に示すように、流路 22 の内壁面のみアルミニウム膜 23 が残存される。以下、上記第 1 の例の場合と同じであるので、省略する。

【0035】ところで、上記第 1 の例の場合には、図 3 に示すように、流路 22 内のアルミニウム膜 23 上にフォトレジスト 31 を形成しているので、パターニングする前のフォトレジスト 31 に流路 22 に応じた段差が生じ、この段差の影響で良好なフォトレジストパターン 31 が得られない場合がある。

【0036】これに対し、上記第 2 の例の場合には、図 7 に示すように、シリコン基板 21 の一面にドライフィルムからなるフォトレジスト 32 を付着させ、図 9 に示す工程において、フォトレジスト 32 をその表面に形成されたアルミニウム膜 23 と共に剥離しているので、パターニングする前のフォトレジスト 32 に流路 22 に応じた段差が生ぜず、したがって良好なフォトレジストパターン 32 を得ることができる。

【0037】次に、図 1 および図 2 に示す微小流路構成体の製造方法の第 3 の例について説明する。まず、図 10 に示すように、小型のシリコン基板 21 の一面にドライフィルムからなるフォトレジスト 32 を付着させる。この場合、フォトレジスト 32 は塗布法によって形成してもよい。

【0038】次に、図 11 に示すように、フォトレジス

ト 32 をバターンニングして、フォトレジスト 32 の流路形成領域に対応する部分に開口部 33 を形成する。次に、フォトレジスト 32 をマスクとしたサンドブラスト法により、図 8 に示すように、シリコン基板 21 の一面に蛇行した微小な流路 22 を形成する。以下、上記第 2 の例の場合と同じであるので、省略する。

【0039】ところで、上記第 2 の例の場合には、図 7 に示すように、一面に流路 22 が形成されたシリコン基板 21 の一面にフォトレジスト 32 を付着させ、次いで図 8 に示すように、フォトレジスト 32 をバターンニングして、フォトレジスト 32 の流路 22 に対応する部分に開口部 33 を形成している。また、フォトレジスト 32 とは別に、流路 22 を形成するためのフォトレジストパターンを形成しなければならず、工程数が多い。

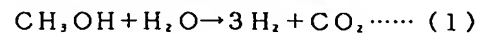
【0040】これに対し、上記第 3 の例の場合には、図 11 に示すように、フォトレジスト 32 をバターンニングして、フォトレジスト 32 の流路形成領域に対応する部分に開口部 33 を形成し、次いでフォトレジスト 32 をマスクとしたサンドブラスト法により、図 8 に示すように、シリコン基板 21 の一面に流路 22 を形成しているので、結果的には、流路 22 に対する開口部 33 の位置を全く同じとすることができる。また、フォトレジスト 32 をマスクとして流路 22 を形成しているので、工程数を少なくすることができる。

【0041】次に、この発明に係る微小流路構成体を小型発電型電源に適用した場合について説明する。図 12 は小型発電型電源の要部のブロック図を示したものである。この小型発電型電源は、燃料部 41、燃料蒸発部 42、水素化部 43、一酸化炭素除去部 44、発電部 45、充電部 46 などを備えている。燃料部 41 は、発電用燃料（例えばメタノール水溶液）が封入された燃料バックなどからなり、発電用燃料（以下、単に燃料という。）を燃料蒸発部 42 に供給する。

【0042】燃料蒸発部 42 は、図 1、図 2 および図 6 に示すような構造となっている。ただし、この場合、多孔質の陽極酸化膜 24 には触媒は付着されていない。そして、燃料蒸発部 42 は、燃料部 41 からのメタノール水溶液が流入口 26 を介して流路 22 内に供給されると、流路 22 内において、薄膜ヒータ 28 の加熱（120℃程度）により、メタノール水溶液を蒸発（気化）させ、この気化された混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）を流出口 27 から流出させる。

【0043】この場合、陽極酸化膜 24 は多孔質で比較的厚いので、薄膜ヒータ 28 の発熱により加熱された陽極酸化膜 24 の比較的大きな表面積に流路 22 内を流れるメタノール水溶液が接触し、速やかに蒸発（気化）されるため、伝熱効率を増大することができる。なお、シリコン基板 21 の代わりに、ガラス基板やアルミニウム基板などを用いてもよい。

【0044】燃料蒸発部 42 で気化された混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）は水素化部 43 に供給される。この場合、水素化部 43 も、図 1、図 2 および図 6 に示すような構造となっている。ただし、この場合、陽極酸化膜 24 には  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  などからなる触媒が付着されている。そして、水素化部 43 は、燃料蒸発部 42 からの混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が流入口 26 を介して流路 22 内に供給されると、流路 22 内において、薄膜ヒータ 28 の加熱（280℃程度）により、次の式（1）に示すような吸熱反応を引き起こし、水素と副生成物の二酸化炭素とを生成する。

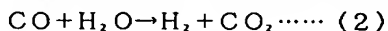


【0045】この場合、陽極酸化膜 24 はスパッタ成膜のアルミを陽極酸化してなる酸化膜よりも多孔質で比較的厚いので、薄膜ヒータ 28 の発熱により加熱された陽極酸化膜 24 の比較的大きな表面積に付着された比較的多量の触媒に流路 22 内を流れる混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が接触し、速やかに上記式（1）に示すような吸熱反応を引き起こすため、反応速度を比較的速くすることができる。なお、シリコン基板 21 の代わりに、ガラス基板などを用いてもよい。

【0046】また、上記式（1）の左辺における水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）は、反応の初期では、燃料部 41 の燃料に含まれているものでよいが、後述する発電部 45 の発電に伴い生成される水を回収して水素化部 43 に供給することが可能である。発電部 45 の発電中の上記式（1）の左辺における水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）の供給源は、発電部 45 のみでもよく、発電部 45 および燃料部 41 でも、また燃料部 41 のみでもよい。なお、このとき微量ではあるが、一酸化炭素が水素化部 43 内で生成されることがある。

【0047】そして、上記式（1）の右辺の生成物および一酸化炭素は水素化部 43 の流出口 27 から流出される。水素化部 43 の流出口 27 から流出された生成物のうち、気化状態の水素および一酸化炭素は一酸化炭素除去部 44 に供給され、二酸化炭素は分離されて大気中に放出される。

【0048】次に、一酸化炭素除去部 44 も、図 1、図 2 および図 6 に示すような構造となっている。ただし、この場合、陽極酸化膜 24 には  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  などからなる触媒が付着されている。そして、一酸化炭素除去部 44 は、水素化部 43 からの気化状態の水素および一酸化炭素が流入口 26 を介して流路 22 内に供給されると、薄膜ヒータ 28 の加熱（180℃程度）により、流路 22 内に供給された水素、一酸化炭素、水のうち、一酸化炭素と水とが反応し、次の式（2）に示すように、水素と副生成物の二酸化炭素とが生成される。



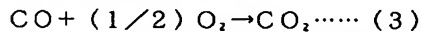
【0049】この場合、陽極酸化膜 24 は多孔質で比較的厚いので、薄膜ヒータ 28 の発熱により加熱された陽極酸化膜 24 の比較的大きな表面積に付着された比較的



多い量の触媒に流路 2 2 内を流れる一酸化炭素および水が接触し、速やかに上記式 (2) に示すような吸熱反応を引き起こすため、反応速度を比較的速くすることができる。なお、シリコン基板 2 1 の代わりに、ガラス基板などを用いてもよい。

【0050】また、上記式 (2) の左辺における水 ( $H_2O$ ) は反応の初期では、燃料部 4 1 の燃料に含まれているものでよいが、発電部 4 5 の発電に伴い生成される水を回収して水素化部 4 3 を供給することが可能である。発電部 4 5 の発電中の式 (2) の左辺における水の供給源は、発電部 4 5 のみでもよく、発電部 4 5 および燃料部 4 1 でも、また燃料部 4 1 のみでもよい。

【0051】そして、最終的に一酸化炭素除去部 4 4 の流出口 2 7 に到達する流体はそのほとんどが水素、二酸化炭素となる。なお、一酸化炭素除去部 4 4 の流出口 2 7 に到達する流体に極微量の一酸化炭素が含まれている場合、残存する一酸化炭素を大気中から逆止弁を介して取り込まれた酸素に接触させることで、次の式 (3) に示すように、二酸化炭素が生成され、これにより一酸化炭素が確実に除去される。

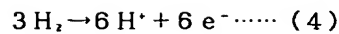


【0052】上記一連の反応後の生成物は水素および二酸化炭素（場合によって微量の水を含む）で構成されるが、これらの生成物のうち、二酸化炭素は水素から分離されて大気中に放出される。したがって、一酸化炭素除去部 4 4 から発電部 4 5 には水素のみが供給される。なお、一酸化炭素除去部 4 4 は、燃料蒸発部 4 2 と水素化部 4 3 との間に設けてもよい。

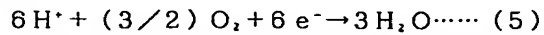
【0053】次に、発電部 4 5 は、図 1 3 に示すように、周知の固体高分子型の燃料電池からなっている。すなわち、発電部 4 5 は、Pt/C などの触媒が付着された炭素電極からなるカソード 5 1 と、Pt/Ru/C などの触媒が付着された炭素電極からなるアノード 5 2 と、カソード 5 1 とアノード 5 2 との間に介在されたフィルム状のイオン導電膜 5 3 と、を有して構成され、カソード 5 1 とアノード 5 2 との間に設けられた 2 次電池やコンデンサなどからなる充電部 4 6 に電力を供給するものである。

【0054】この場合、カソード 5 1 の外側には空間部 5 4 が設けられている。この空間部 5 4 内には一酸化炭素除去部 4 4 から水素が供給される。また、アノード 5 2 の外側には空間部 5 6 が設けられている。この空間部 5 6 内には大気中から逆止弁を介して取り込まれた酸素が供給される。

【0055】そして、カソード 5 1 側では、次の式 (4) に示すように、水素から電子 ( $e^-$ ) が分離した水素イオン（プロトン； $H^+$ ）が発生し、イオン導電膜 5 3 を介してアノード 5 2 側に通過するとともに、カソード 5 1 により電子 ( $e^-$ ) が取り出されて充電部 4 6 に供給される。



【0056】一方、アノード 5 2 側では、次の式 (5) に示すように、充電部 4 6 を経由して供給された電子 ( $e^-$ ) とイオン導電膜 5 3 を通過した水素イオン ( $H^+$ ) と酸素とが反応して副生成物の水が生成される。



【0057】以上のような一連の電気化学反応（式 (4) および式 (5)）は概ね室温～80℃程度の比較的低温の環境下で進行し、電力以外の副生成物は、基本的に水のみとなる。発電部 4 5 で生成された電力は充電部 4 6 に供給され、これにより充電部 4 6 が充電される。

【0058】発電部 4 5 で生成された副生成物としての水は回収される。この場合、上述の如く、発電部 4 5 で生成された水の少なくとも一部を水素化部 4 3 に供給するようにすると、燃料部 4 1 内に当初封入される水の量を減らすことができ、また回収される水の量を減らすことができる。

【0059】ところで、現在、研究開発が行われている燃料改質方式の燃料電池に適用されている燃料としては、発電部 4 5 により、比較的高いエネルギー変換効率で電気エネルギーを生成することができる燃料であって、例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系の液体燃料や、ジメチルエーテル、イソブタン、天然ガス（CNG）などの液化ガスなどの常温常圧で気化される水素からなる液体燃料、あるいは、水素ガスなどの気体燃料などの流体物質を良好に適用することができる。

【0060】なお、上述したメタノール水溶液の蒸発改質反応に限定されるものではなく、少なくとも、所定の熱条件下で生じる化学反応（吸熱反応）であれば、良好に適用することができる。また、化学反応により生成される所定の流体物質を発電用燃料として用いて発電を行うことができるものであれば、上記燃料電池に限定されるものではない。

【0061】したがって、化学反応により生成された流体物質の燃焼反応に伴う熱エネルギーによるもの（温度差発電）や、燃焼反応などに伴う圧力エネルギーを用いて発電機を回転させて電力を発生する力学的なエネルギー変換作用などによるもの（ガス燃焼タービンやロータリーエンジン、スターリングエンジンなどの内燃、外燃機関発電）、また、発電用燃料の流体エネルギーや熱エネルギーを電磁誘導の原理などを利用して電力に変換するもの（電磁流体工学発電、熱音響効果発電など）など、種々の形態を有する発電装置を用いることができる。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、溶射条件により金属膜の厚さを制御することができ、数百 μm とかなり厚くすることもできるため、この



厚めの金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜の表面積をより一層大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態としての微小流路構成体の透過平面図。

【図2】図1のA-A線に沿う断面図。

【図3】図1および図2に示す微小流路構成体の第1の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図4】図3に続く工程の断面図。

【図5】図4に続く工程の断面図。

【図6】図5に続く工程の断面図。

【図7】図1および図2に示す微小流路構成体の第2の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図8】図7に続く工程の断面図。

【図9】図8に続く工程の断面図。

【図10】図1および図2に示す微小流路構成体の第3の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図11】図10に続く工程の断面図。

【図12】この発明に係る微小流路構成体を備えた小型発電型電源の一例の要部のブロック図。

【図13】図12に示す小型発電型電源の発電部の概略\*

\* 構成図。

【図14】従来の小型化学反応装置の一例の透過平面図。

【図15】図14のB-B線に沿う断面図。

【図16】図14および図15に示す小型化学反応装置の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図17】図16に続く工程の断面図。

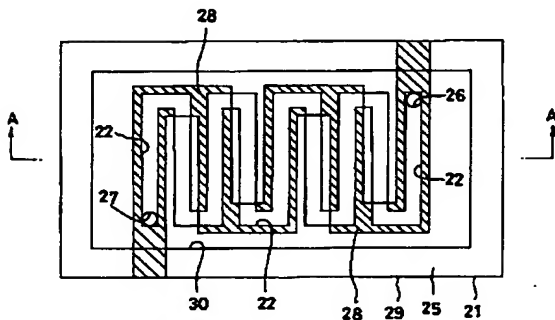
【図18】図17に続く工程の断面図。

【図19】図18に続く工程の断面図。

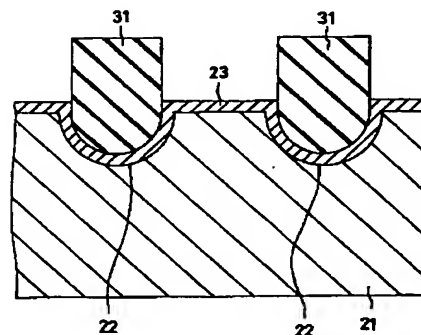
10 【符号の説明】

- 21 シリコン基板
- 22 流路
- 23 アルミニウム膜
- 24 陽極酸化膜
- 25 ガラス板
- 26 流入口
- 27 流出口
- 28 薄膜ヒータ
- 29 ガラス板
- 30 凹部

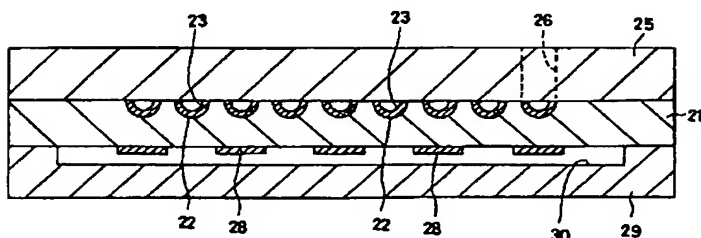
【図1】



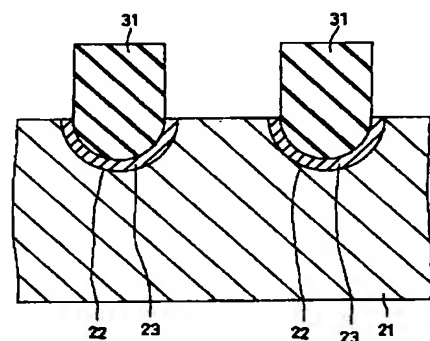
【図3】



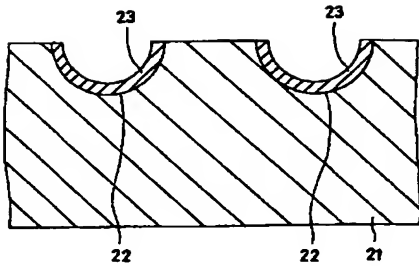
【図2】



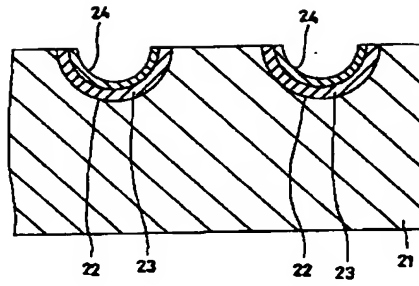
【図4】



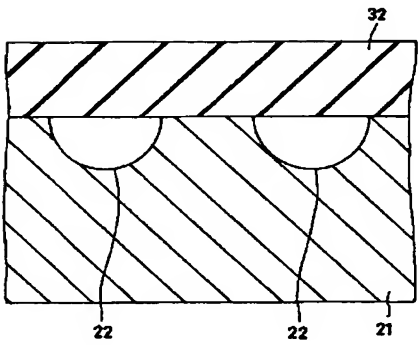
【図5】



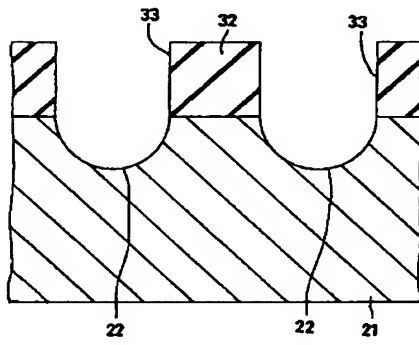
【図6】



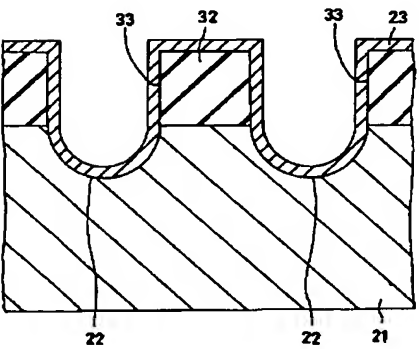
【図7】



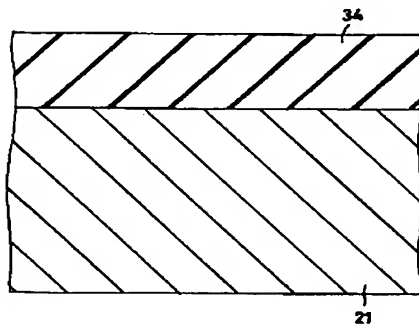
【図8】



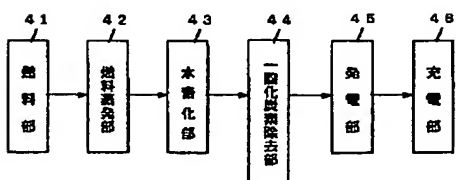
【図9】



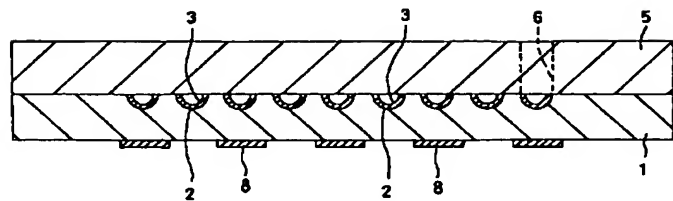
【図10】



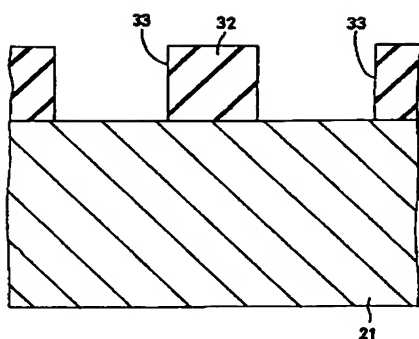
【図12】



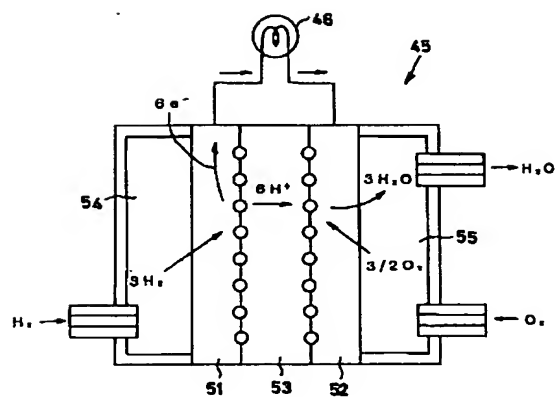
【図15】



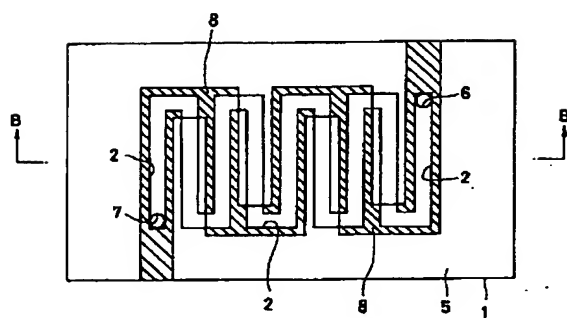
【図11】



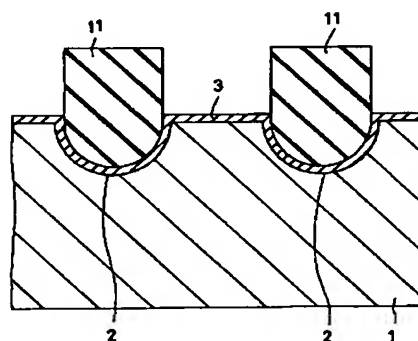
【図13】



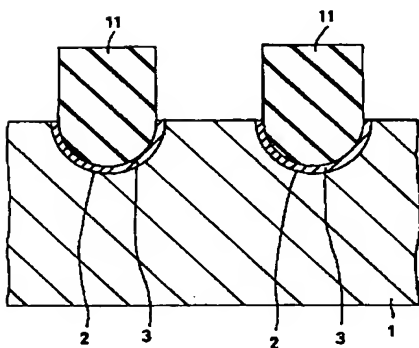
【図14】



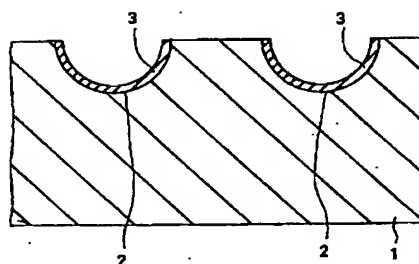
【図16】



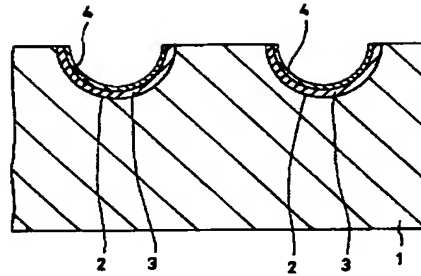
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 2 5 D 11/04	3 0 5	C 2 5 D 11/04	3 0 5
11/16		11/16	
11/18	3 0 8	11/18	3 0 8
// H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G

F ターム (参考) 4G075 AA24 BA06 BC10 BD05 BD16  
 BD26 CA02 CA54 DA02 DA13  
 EA02 EA06 EE03 EE21 EE31  
 FA12 FB02  
 4G140 EA02 EA06 EB03 EB14 EB23  
 EB33 EB46  
 4K031 AA08 AB02 BA02 BA06 CB07  
 CB37 FA05  
 5H027 BA01